Doc. 1-1 on ss 9 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Alkali-resistant polyethylene glycol ether(s) - useful as mixed ether(s) in domestic and industrial machine washing of dishes and bottles

Patent Number: DE3928600

International patents classification: C11D-001/825 B01D-019/04 C11D-001/72

• Abstract :

DE3928600 A In using mixts. of alkali-resistant polyalkylene glycol ethers with surfactant nature and foam suppressing action, in the machine washing of dishes and bottles in the household and industry, the active matter contains (1) up to 40 wt. % of terminally closed polyethylene glycol ethers of formula R10-(CH2CH20)n-R2 (I) and/or (1) up to 40% of non-terminally closed polyethylene glycol ethers of formula R50-(CH2CH20)z-H (II) with (3) 20-98% of mixed ethers R60-(FO)u-(PO)v-H (III), nd (4) 0-80% of terminally closed polyethylene glycol ethers of formula R30-(CH2CH20)m-R4 (IV). R10 = residue of 16-20C 2x branched alkanols, R2 = 4-8C alkyl, n = 5-9, R50 = residue of 12-20C 2x branched alkanols, z = 2-5, R60-residue of 8-18C (un)branched alkanols, FO = residue of ethylene glycol, PO = residue of propylene glycol, u = 2-6, v = 3-7, R3 = 8-18C linear alkyl or 8-14C branched alkyl, R4 = 4-10C alkyl, m = 5-15.

USE/ADVANTAGE - The compsn. can also be used as rinse compsn. in dishwashers. The compsn. have hgih activity, and are easily formulated in alkali-stable liq. systems, to give clear, sol. aq. concns. (Dwg.0/0)

EP-489768 B The use of selected mixtures of alkali-resistant, surface-active and foam-suppressing polyalkylene glycol ether compounds in domestic and institutional dishwashing and bottle-washing machines, characterised in that combinations of the following active components (% by weight, based on 100% by weight of the combination) are used, (1) up to 40% by weight of end-capped polyethylene glycol ethers corresponding to general formula (I): R10-(CH2CH2O)n-R2 (I) in which R1O is derived from C16-20 Guerbet alcohols, R2 is a C4-C8 alkyl radical and n is a number of 5 to 9, and (2) up to 40% by weight of non-end-capped polyethylene glycol ether compounds corresponding to general formula (II); R5O-(CH2CH2O)z-H (II) in which R5O is derived from C12-20 Guerbet alcohols and z is a number of 2 to 5, together with (3) 20 to 98% by weight of mixed ethers corresponding to general formula (III); R6O-(EO)u-(PO)v-H (III) in which R6O- is the residue of a linear or branched C8-18 alkanol, EO is an ethylene glycol residue, PO is a propylene glycol residue, u is a number of 2 to 6 and v is a number of 3 to 7, and, if desired, (4) end-capped polyethylene glycol ethers corresponding to general formula (IV); R3OO-(CH2CH2O)m-R4 (IV) in which R3 is a linear C8-18 alkyl radical or a branched C8-14 radical, R4 is a C4-10 alkyl radical and m is a number of 5 to 15. (Dwg.0/1)

Publication data:

Patent Family: DE3928600 A 19910307 DW1991-11 * AP: 1989DE-3928600 19890830 WO9103540 A 19910321 DW1991-14 DSNW: CA JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE PT--95121 A 19910522 DW1991-24 EP-489768 A1 19920617 DW1992-25 C11D-001/825 Ger 22p FD: Based on WO9103540 AP: 1990EP-0912439 19900821; 1990WO-EP01384 19900821 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE EP-489768 B1 19950614 DW1995-28 C11D-001/825 Ger 10p FD: Based on WO9103540 AP: 1990EP-0912439 19900821; 1990WO-EP01384 19900821 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

DE59009251 G 19950720 DW1995-34 C11D-001/825 FD: Based on EP-489768; Based on WO9103540 AP: 1990DE-5009251 19900821; 1990EP-0912439 19900821; 1990WO-EP01384

19900821

ES2073032 T3 19950801 DW1995-37 C11D-001/825 FD: Based

on EP-489768 AP: 1990EP-0912439 19900821 Priority n°: 1989DE-3928600 19890830

Covered countries: 17 Publications count: 7

Cited patents: EP-254208; GB2204321; EP-124815; EP-326795

Patentee & Inventor(s):

Patent assignee: (HENK) HENKEL KGAA Inventor(s): KOREN K; LANGEN M; SCHMID KH; STANISLOWS D; STANISLOWSKI D; SCHMID K

· Accession codes:

Accession No : 1991-074338 [11] Sec. Acc. n° CPI: C1991-031527 Derwent codes :

Manual code: CPI: A10-E08A A12-W12B D11-A03A1 D11-D01A E10-E04M3 E10-

H01D

Derwent Classes: A97 D25 E17

• Update codes :

Basic update code:1991-11 Equiv. update code:1991-14; 1991-24; 1992-25; 1995-28; 1995-34; 1995-37

(9) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

® Offenlegungsschrift ₁₀ DE 3928600 A1

(51) Int. Cl. 5: C11 D 1/72

B 01 D 19/04 // (C11D 1/72, 1:22)C07C 43/11



DEUTSCHES PATENTAMT

Aktenzeichen:

P 39 28 600.2

30. 8.89 Anmeldetag: Offenlegungstag:

7. 3.91

(7) Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

(7) Erfinder:

Schmid, Karl-Heinz, Dr., 4020 Mettmann, DE; Stanislowski, Detlev, 4030 Ratingen, DE; Koren, Karin, 4000 Düsseldorf, DE; Langen, Michael, 4010 Hilden, DE

Schaumdämpfende Mehrstoffgemische mit Tensidcharakter für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung

Schaumdämpfende Mehrstoffgemische mit Tensidcharakter aus bis zu 40 Gew.-% endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolethern der Formel R₁O-(CH₂CH₂O)_n-R₂ (I). R₁O = 2verzweigter geradzahliger (C₁₆-C₂₀)-Alkanolrest; n = 5-9; $R_2 = (C_4-C_8)$ -Alkyl], und/oder bis zu 40 Gew.-% nicht endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolether-Verbindungen der Formel R₅O-(CH₂CH₂O)_z-H (II), [R₅O = 2verzweigter geradzahliger (C_{12} - C_{20})-Alkanolrest; z = 2-5]; zusammen mit 20 bis 98 Gew.-% an Mischethern der Formel $R_6O-(EO)_u-(PO)_v-H$ (III), [R₆O = linearer oder verzweigter (C₈-C₁₈)-Alkanolrest; EO = Ethylenglykol-; PO = Propylenglykol-; p = 2-6; q = 3-7], sowie gegebenenfalls 0-80 Gew.-% endgruppenverschlossenen Polyethylenglykolethern der Formel R₃O-(CH₂CH₂O)_m-R₄ (IV), [R₃ = linearer (C₈-C₁₈)-Alkylrest oder verzweigter (C₈-C₁₄)-Alkylrest, R₄ = (C₄-C₁₀)-Alkylrest; m = 5-15], für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung. In bevorzugten Verbindungen leiten sich der R₅-Rest ab von 2-Butyloctanol-1, 2-Butyldecanol-1, 2-Hexyloctanol-1, -decanol-1, -dodecanol-1, 2-Octyldecanol-1, -dodecanol-1, und der R₁O-Rest von Gemischen aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1. Vorteil: Hohe Wirksamkeit und Formulierbarkeit in alkalistabilen Flüssigsystemen zu klar löslichen wäßrigen Konzentraten.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige ausgewählte Wirkstoffgemische von Alkali-resistenten Polyalkylenglykolether-Verbindungen, die bei eigener Tensidwirkung sich insbesondere durch ausgeprägte schaumdrückende Eigenschaften bei der Formulierung mit weiteren bekannten Komponenten schaumartiger Reinigungsmittel auszeichnen sowie ihre Verwendung für die maschinelle werbe.

Die Verwendung nichtionogener Tenside auf Basis polyoxyalkylierter Alkylphenole und/oder Fettalkohole für die Reinigung harter Oberflächen ist bekannt. Bei vielen Anwendungsgebieten, beispielsweise bei ihrer 15 Verwendung als Bestandteil in Geschirrspülmaschinen wirkt sich jedoch das starke Schaumvermögen dieser Verbindungen ungünstig aus.

Es besteht eine ganze Reihe von Vorschlägen, die unerwünschte starke Schaumneigung solcher Reini- 20 gungsmittel durch Mitverwendung geeigneter Mischungskomponenten zu dämpfen. Bekannt ist beispielsweise die Verwendung bzw. Mitverwendung von Blockpolymerisaten aus Polypropylenglykol und Ethylenoxid und anderen Schaumdämpfungssystemen. Eine 25 besondere Schwierigkeit für das Gebiet der maschinellen Oberflächenreinigung mit solchen Systemen liegt in der häufig gegebenen Alkali-Instabilität der eingesetzten Hilfsstoffe. Es ist bekannt, daß beispielsweise maschinelle Geschirreinigungsmittel hoch alkalische Syste- 30 me mit beträchtlichen Gehalten von Alkalihydroxiden, Alkalisilikaten und/oder Alkaliphosphaten sind.

In der DE-OS 25 56 544 sind Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel beschrieben, die Endgruppen-verschlossene nichtionogene Polyalkylen- 35 glykolether-Verbindungen mitverwenden, wobei die dort herausgestellte Verbindungsklasse sich von polyoxyalkylierten Alkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen im geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest ableiten und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mit 40 einer tert.-Butylethergruppierung Endgruppen-verschlossen sind. Verbindungen dieser Art sollen als Schaumdämpfer für nichtionogene und kationaktive Verbindungen eingesetzt werden können.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der 45 Aufgabe aus, weitere Verbesserungen solcher Reinigungs- und/oder Spülmittel für harte Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Glas, Geschirr, Flaschen und dergleichen zu ermöglichen. Die Erfindung will dabei insbesondere Stoffmischungen zur 50 Verfügung stellen, die sowohl einerseits selber Tensidcharakter besitzen, insbesondere aber geeignet sind, als stark schaumdämpfende Zusatzstoffe in schaumarmen Alkali-resistenten Reinigungsmittelmischungen der hier betroffenen Art Verwendung zu finden. Angesprochen 55 ist dabei sowohl der Bereich der festen und/oder flüssigen Reinigungsmittel der hier genannten Art wie auch der Bereich der sogenannten Klarspüler, die bekanntlich in einem abschließenden Verfahrensschritt vor der Trocknung des gereinigten Gutes zum Einsatz kommen. 60 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen sollen insbesondere in Kombination mit anderen üblichen nichtionischen, kationischen oder anionischen oberflächenaktiven Substanzen, Gerüstsubstanzen und anderen Zusatz- oder Hilfsstoffen in den Spül- und Reini- 65 gungsmittelformulierungen des hier betroffenen Sachgebietes verwendet werden können.

Die Lehre der Erfindung geht von der Feststellung

aus, daß die im nachfolgenden angegebenen bestimmt ausgewählten Wirkstoffgemische das komplexe Anforderungsprofil erfüllen. Wirkstoffgemische der erfindungsgemäßen Art zeichnen sich dazu noch durch eine verbesserte Formulierbarkeit in Flüssigsystemen aus, so daß hier für die gewerbliche Verwertung zusätzliche Erleichterungen geschaffen werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung ausgewählter Mischungen von Alkali-resi-Geschirr- und Flaschenreinigung in Haushalt und Ge- 10 stenten Polyalkylenglykolether-Verbindungen mit Tensidcharakter und schaumdrückender Wirkung für die maschinelle Geschirr- und Flaschenreinigung in Haushalt und Gewerbe, wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß Wirkstoffkombinationen der folgenden Komponenten eingesetzt werden - Gew.-% jeweils bezogen auf Wirkstoffkombination:

> 1. bis zu 40 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I)

$$R_1O - (CH_2CH_2O)_n - R_2$$
 (I)

in der sich der Rest R₁O- von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 16 bis 20 C-Atomen ableitet, der Rest R2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 9 bedeuten und/oder 2. bis zu 40 Gew.-% nicht Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

$$R_5O-(CH_2CH_2O)_z-H$$
 (II)

in der sich der Rest R5O- von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 12 bis 20 C-Atomen ableitet und z eine Zahl von 2 bis 5 ist zusammen mit 3. 20 bis 98 Gew.-% an Mischethern der allgemeinen Formel (III)

$$R_6O-(EO)_u-(PO)_v-H$$
 (III)

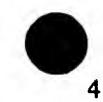
in der R₆O- den Rest eines linearen oder verzweigten Alkanols mit 8 bis 18 C-Atomen, EO den Rest des Ethylenglykols, PO den Rest des Propylenglykols, u eine Zahl von 2 bis 6 und v eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten sowie gewünschtenfalls 4. 0 bis 80 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (IV)

$$R_3O - (CH_2CH_2O)_m - R_4$$
 (IV)

in der R3 einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R4 einen Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen und m eine Zahl von 5 bis 15 bedeuten.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, die Wirkstoffkomponenten zu (1) bis (4) in den folgenden Mischungsverhältnissen einzusetzen:

- 1) 0 bis 30 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
- 2) 5 bis 40 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (II)
- 3) 40 bis 95 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (III)
- 4) 0 bis 50 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (IV).



Eine wesentliche Komponente für die Wirkstoffgemische der Erfindung sind die Mischether der allgemeinen Formel (III), die in der Regel sogar den Hauptanteil des erfindungsgemäß beschriebenen und zum angegebenen Zweck eingesetzten Wirkstoffgemisches ausmachen können. Diese an sich vorbekannten Komponenten werden durch den erfindungsgemäß vorgesehenen Zusatz der Wirkstoffkomponenten zu (1) und (2) substantiell verbessert. Diese Verbesserung betrifft dabei sowohl die Fähigkeit der Schauminhibierung bzw. -begrenzung als auch die Formulierbarkeit des Wirkstoffgemisches zu klar löslichen wäßrigen Konzentraten.

Die Erfindung sieht dabei vor, die Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (I) zu (1) einerseits sowie die Mischungskomponenten der allgemeinen For- 15 mel (11) zu (2) andererseits jeweils alleine oder aber auch in Kombination miteinander zusammen mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) - Mischungskomponente zu (3) - und den gewünschten zusätzlich eingesetzten Mischungskomponenten (4) einzusetzen. Zu- 20 sätzlich gilt, daß schon vergleichsweise geringe Mengen dieser Mischungskomponenten zu (1) und/oder (2) wirkungsvolle Effekte im Sinne der angestrebten Verbesserungen bewirken können. So kann mit dem Zusatz bis zu etwa 20 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgemisch der 25 erfindungsgemäßen Wirkstoffe - der Komponenten zu (1) und/oder (2) oder gar schon mit Mengen bis zu etwa 10 Gew.-% dieser erfindungsgemäßen Zusatzstoffe eine deutliche Verringerung der Schaumbildung einerseits sowie Verbesserung der wäßrigen Formulierbarkeit der 30 Wirkstoffe andererseits erzielt werden.

Im einzelnen gilt zu den erfindungsgemäß vorgesehenen Mischungskomponenten zu (1) und (2) das folgende:

Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (I) zu 35 (1)

In erfindungsgemäß besonders geeigneten Verbindungen dieser Klasse leitet sich der Rest R₁O — von den folgenden 2-verzweigten Alkanolen ab: 2-Hexyldecanol-1, 2-Hexyldodecanol-1, 2-Octyldecanol-1 und/oder 2-Octyldodecanol-1. Geeignet sind für die erfindungsgemäße Lehre insbesondere solche Polyethylenglykolether-Gemische der allgemeinen Formel (I), in denen sich der Rest R₁O — von den nachfolgend angegebenen Alkanolen abschaften (a) oder (b) ableitet:

mereng dodecanolen geeigneten Verbinderen gegen geeigneten Verbinderen geeigneten Alkanolen abschaften geeigneten die Verbinderen geeigneten geeigneten geeigneten die Verbinderen geeigneten geeigneten geeigneten gegen gegen

a) 10 bis 100 Mol-% eines äquimolaren Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1
0 bis 90 Mol-% 2-Hexyldecanol-1
0 bis 50 Mol-% 2-Octyldodecanol-1 bzw.
b) 40 bis 70 Mol-% 2-Hexyldecanol-1
60 bis 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1.

Bevorzugt kann erfindungsgemäß im Rahmen dieser Komponenten der allgemeinen Formel (I) gemäß der Definition (a) die Verwendung solcher Stoffgemische sein, in denen sich die Reste R₁O— von Alkoholgemischen der nachfolgenden Zusammensetzung ableiten: wenigstens 45 Mol-% des Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1, 0 bis 55 Mol-% 2-Hexyldecanol-1 und nicht mehr als 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1.

Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (II) zu (2)

Die bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) leiten sich von den nachfolgenden 2-verzweigten Alkanolen ab, deren Rest in den Verbindungen der allgemeinen Formel (II) den Rest R₅O— bildet:

2-Butyloctanol-1, 2-Butyldecanol-1, 2-Hexyloctanol-1, 2-Hexyldecanol-1, 2-Hexyldodecanol-1, 2-Octyldecanol-1 und 2-Octyldodecanol-1. Möglich ist dabei sowohl der Einsatz entsprechender Komponenten, in denen sich nur ein ausgewählter Rest der hier genannten Art findet, als auch beliebige Abmischungen der entsprechenden Verbindungen.

Sowohl zu den Mischungskomponenten (1) als auch zu den Mischungskomponenten (2) gilt damit das folgende:

Als besonders wirkungsvoll haben sich solche Vertreter dieser beiden Klassen erwiesen, die sich von verzweigten Alkanolen von der Art der Guerbet-Alkohole ableiten. Alkohole dieser Art entstehen bekanntlich durch Kondensation von Fettalkoholen niedrigerer Kohlenstoffzahl in Gegenwart von Alkali, z. B. Kaliumhydroxid oder Kaliumalkoholat. Die Reaktion läuft beispielsweise bei Temperaturen von 200 bis 300°C ab und führt zu verzweigten Guerbet-Alkoholen, die die Verzweigung in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe aufweisen. In einer besonderen Ausführungsform will dabei die Erfindung überwiegend oder bevorzugt ausschließlich geradkettige Fettalkohole zur Herstellung der 2-verzweigten Guerbet-Alkohole und letztlich dann zur Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) einsetzen. Fettalkohole natürlichen Ursprungs haben bekanntlich wenigstens weitaus überwiegend geradzahlige Kettenlängen, so daß über ihre Dimerisierung der 2-verzweigte Guerbet-Alkohol mit 18 C-Atomen nicht als einheitliches Kondensationsprodukt nur eines ausgewählten Fettalkohols erhalten werden kann. Die hier notwendige Dimerisierung eines Gemisches der beiden Fettalkohole mit 8 und 10 C-Atomen führt zu dem Isomerengemisch des 18 C-Guerbet-Alkohols aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1. Daneben entstehen die Kondensationsprodukte der beiden eingesetzten Alkohole mit sich selbst, d. h., das 2-Hexyldecanol-1 aus dem eingesetzten Octanol und das 2-Octyldodecanol-1 aus dem eingesetzten Decanol. Sinngemäß gleiche Überlegungen gelten zum Guerbet-Alkohol mit 14 C-A-

Stoffgemische dieser und erfindungsgemäß beschriebenen Art sind zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe geeignet. Auch die erfindungsgemäß vorgesehene Alternative (1b), die frei ist von Guerbet-Alkoholen mit 18 C-Atomen, jedoch geeignete Mischungsverhältnisse der Guerbet-Alkohole mit einerseits 16 und andererseits 20 C-Atomen führt zum Ziel.

Die Herstellung der Endgruppen-verschlossenen Fettalkoholpolyglykolether der Formel (I) erfolgt ent-55 sprechend den Angaben der DE-OS 33 15 951. So setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole höherer Kohlenstoffzahl mit Ethylenoxid im Molverhältnis von 1:5 bis 1:9 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vor-60 handenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den 65 bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C₄- bis C₈-Alkylhalogeniden durchgeführt. Besondere Bedeutung kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns dem n-Butylrest für den Rest R₂ aus der allgemeinen Formel (I) zu. Beispiele für eine solche abschließende Veretherung sind dementsprechend n-Butylhalogenide wie n-Butylchlorid. Die Erfindung ist allerdings hierauf nicht beschränkt. Weitere Beispiele sind Amylhalogenide, Hexylhalogenide und die höheren Alkylhalogenide des genannten Bereichs. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 10 bis 50%, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.

Die Herstellung der nicht Endgruppen-verschlossenen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der ausgewählten Guerbet-Alkohole mit Ethylenoxid im Mol-Verhältnis 1:2 bis 1:5.

Entsprechend werden in an sich bekannter Weise die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) — Mischungskomponenten zu (3) — durch Umsetzung der ausgewählten linearen oder verzweigten Alkanole R6OH mit Ethylenoxid und Propylenoxid — insbesondere 1,2-Propylenoxid — in den angegebenen Molverhältnissen erhalten. Die Herstellung der gegebenenfalls mitverwendeten Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (IV) erfolgt sinngemäß zu den Angaben der Herstellung der Endgruppen-verschlossenen Mischungskomponenten der allgemeinen Formel (I).

Wie bereits angegeben, eignen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische sowohl als schaumdämpfender Zusatz zu typischen Reinigungsmittelgemischen, insbesondere schaumarmen Mischungen der angegebenen Art, um deren Schaumneigung noch weiter herabzusetzen als auch zur Formulierung von Klarspülern.

Auch im zuletzt genannten Fall können in an sich bekannter Weise schaumarme Tenside mitverwendet werden, deren Schaumbildung durch die erfindungsgemäßen Wirkstoffsysteme noch weiter gedrückt wird. Insbesondere im zuletzt genannten Einsatzgebiet kann aber auch sinnvoll Gebrauch gemacht werden von den tensidischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Wirkstoffmischungen.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen zu (1) bis (4) in den Wasch- und Reinigungsmitteln kann in weiten Grenzen variieren. Wesentlich ist, daß die Polyglykolethergemische bereits in geringen Konzentrationen wirkungsvolle Effekte ergeben. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen etwa im Bereich von 50 bis 500 ppm liegt. Die Erfindung ist hierauf allerdings nicht eingeschränkt, es können insbesondere auch weitaus höhere Mengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische zum Einsatz kommen.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird die Schaumdämpfung der erfindungsgemäß ausgewählten Zusatzstoffe – und im Vergleich dazu einer strukturähnlichen jedoch nicht in den Rahmen der Erfindung fallenden Zusatz-Mischung – nach einer Prüfmethode ermittelt, 60 die wie folgt beschrieben wird:

In 450 ml Wasser mit einer Wasserhärte von 16° dH werden 50 g eines verquirlten Volleis (Eigelb und Eiweiß) homogen verteilt und diese Flüssigkeit in einen doppelwandigen 2000-ml-Meßzylinder auf 60°C temperiert. Mit Hilfe einer Laborschlauchpumpe wird diese Lösung mit einem Glasrohr vom Boden des Meßzylinders angesaugt. Die Rückführung der Flüssigkeit in den

Meßzylinder erfolgt über ein zweites Rohr, dessen unteres Ende in der Höhe der Oberkante des Meßzylinders endet. Die Flüssigkeit wird dabei mit einer Umwälzgeschwindigkeit von 4 l/min. umgepumpt und fällt in den 5 Meßzylinder zurück. Durch das Umpumpen kann man diese Flüssigkeit bis auf 2000 ml aufschäumen. Wenn dies erreicht ist, dosiert man 0,1 ml des zu prüfenden schaumarmen bzw. schaumdrückenden Wirkstoffgemisches - hier die Produkte A, B, C und D - in die 10 Flüssigkeit, wobei der gebildete Schaum in Abhängigkeit von der Wirksamkeit des Produktes mehr oder weniger schnell zusammenbricht. Bei weiterem Umpumpen wird dann stets ein Wiederanstieg des Schaums beobachtet. Nach 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 und 30 Minuten 15 Umpumpdauer nach Dosierung des schaumarmen Wirkstoffgemisches werden dann jeweils die in der Tabelle angegebenen Volumina abgelesen, welche sich aus Schaum und Flüssigkeit nach diesen Zeiten gebildet haben.

Die untersuchten Produkte sind dabei die folgenden:

Produkt A (erfindungsgemäß)

95% Kokosalkohol-(EO)₅—(PO)₄
5% 2-Hexyldecanol-1, umgesetzt mit 2 Mol Ethylenoxid

Produkt B (erfindungsgemäß)

90% Kokosalkohol-(EO)₅—(PO)₄
5% 2-Hexyldecanol-1, umgesetzt mit 2 Mol Ethylenoxid
5% R₁O—(CH₂CH₂O)₇-n-Butylether, wobei gilt

R₂OH =
28% 2-Octyldodecanol-1
25% 2-Hexyldodecanol-1
25% 2-Octyldecanol-1
22% 2-Hexyldecanol-1

Produkt C (erfindungsgemäß)

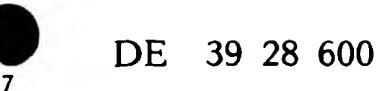
47,5% Kokosalkohol-(EO)₁₀-n-butylether
47,5% Kokosalkohol-(EO)₅—(PO)₄
5 5% R₁O—(CH₂CH₂O)₇-n-Butylether gemäß Produkt B

Produkt D (zum Vergleich)

50% Kokosalkohol-(EO)₅ – (PO)₄ 50% Kokosalkohol-(EO)₄ – (PO)₅

Die jeweils bestimmten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

	min.	Produkt A	Produkt B	Produkt C	Produkt D
	0	2000	2000	2000	2000
0	0,5	600	560	560	620
	1	600	580	600	620
	2	660	640	640	680
	3	700	660	680	760
	5	820	740	800	960
55	10	1060	880	1000	1500
	15	1110	940	1060	2000
	20	1240	1060	1140	
	30	1460	1220	1180	



5

10

15

20

25

30

35

45

55



A1

Zur Formulierbarkeit der jeweiligen Produktgemische werden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

Rezeptur 1

20% Produkt A

5% Cumolsulfonat (40%ig)

75% Wasser

Diese Formulierung ist bis 46°C klar-flüssig.

Rezeptur 2

20% Produkt B

5% Cumolsulfonat (40%ig)

75% Wasser

Diese Formulierung ist bis 46°C klar-flüssig.

Rezeptur 3

20% Produkt C

5% Cumolsulfonat (40%ig)

75% Wasser

Diese Formulierung ist bis 46°C klar-flüssig.

Rezeptur 4

20% Produkt D

5% Cumolsulfonat (40%ig)

75% Wasser

Diese Formulierung ist nur bis 40°C klar-flüssig.

Ergebnis

Die Produkte A, B und C haben nicht nur eine bessere Antischaumwirkung als Produkt D, sondern man er- 40 reicht auch - bei gleicher Cumolsulsonat-Menge eine höhere Temperaturstabilität für die Klarspülerformulierung als mit Produkt D.

Patentansprüche

1. Verwendung ausgewählter Mischungen von Alkali-resistenten Polyalkylenglykolether-Verbindungen mit Tensidcharakter und schaumdrückender Wirkung für die maschinelle Geschirr- und Fla- 50 schenreinigung in Haushalt und Gewerbe, dadurch gekennzeichnet, daß Wirkstoffkombinationen der folgenden Komponenten eingesetzt werden --Gew.-% jeweils bezogen auf Wirkstoffkombination:

1. bis zu 40 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel(I)

 $R_1O - (CH_2CH_2O)_n - R_2$ (I) 60

in der sich der Rest R₁O- von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 16 bis 20 C-Atomen ableitet, der Rest R2 einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 9 65 bedeuten und/oder

2. bis zu 40 Gew.-% nicht Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

 $R_5O - (CH_2CH_2O)_2 - H$

in der sich der Rest R₅O - von 2-verzweigten geradzahligen Alkanolen mit 12 bis 20 C-Atomen ableitet und z eine Zahl von 2 bis 5 ist zusammen mit

3. 20 bis 98 Gew.-% an Mischethern der allgemeinen Formel (III)

 $R_6O-(EO)_u-(PO)_v-H$

in der R₆O – den Rest eines linearen oder verzweigten Alkanols mit 8 bis 18 C-Atomen, EO den Rest des Ethylenglykols, PO den Rest des Propylenglykols, u eine Zahl von 2 bis 6 und v eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten sowie gewünschtenfalls

4. 0 bis 80 Gew.-% Endgruppen-verschlossener Polyethylenglykolether der allgemeinen Formel (IV)

 $R_3O-(CH_2CH_2O)_m-R_4$ (IV)

in der R₃ einen linearen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen oder einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen, R4 einen Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen und m eine Zahl von 5 bis 15 bedeuten.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffkomponenten zu (1) bis (4) in den folgenden Mischungsverhältnissen eingesetzt werden.

1) 0 bis 30 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

2) 5 bis 40 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

3) 40 bis 95 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

4) 0 bis 50 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel (IV).

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden, in denen sich der Rest R₅O- von wenigstens einem der nachfolgenden Alkanole ableitet:

2-Butyloctanol-1, 2-Butyldecanol-1, 2-Hexyloctanol-1, 2-Hexyldecanol-1, 2-Hexyldodecanol-1, 2-Octyldecanol-1 und/oder 2-Octyldodecanol-1.

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, in denen sich der Rest R₁O – von den nachfolgenden Alkoholgemischen (a) oder (b) ableitet:

a) 10 bis 100 Mol-% eines äquimolaren Isomerengemisches aus 2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1

0 bis 90 Mol-% 2-Hexyldecanol-1

0 bis 50 Mol-% 2-Octyldodecanol-1 bzw.

b) 40 bis 70 Mol-% 2-Hexyldecanol-1

60 bis 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykolether-Gemische der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, deren Reste R₁O – sich von Alkohol-



DE 39 28 600 A1

gemischen der nachfolgenden Zusammensetzung ableiten:
wenigstens 45 Mol-% des Isomerengemisches aus
2-Hexyldodecanol-1 und 2-Octyldecanol-1,
0 bis 55 Mol-% 2-Hexyldecanol-1
nicht mehr als 30 Mol-% 2-Octyldodecanol-1.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, da-

durch gekennzeichnet, daß auch die Reste R₂ (allgemeine Formel (IV)) und/oder R₄ (allgemeine Formel (IV)) lineare Alkylreste der angegebenen 10 C-Zahl sind.